

538.945

**О ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ
В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОСТОЯНИИ*****В. Л. Гинзбург***

(Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР)

Термоэлектрические эффекты в сверхпроводниках начали исследовать еще в конце 20-х годов (обзор см. в [1]). При этом был сделан вывод, что «все термоэлектрические эффекты в сверхпроводящем состоянии исчезают» (см. [1], с. 86). Подобное мнение нашло широкое отражение в литературе и, например, в книге [2], изданной на английском языке в 1969 г., а в русском переводе — в 1972 г., говорится ([2], с. 85): «Как экспериментально, так и теоретически было найдено, что в сверхпроводящем металле не возникает термоэлектрических эффектов. Например, в контуре, состоящем из двух различных сверхпроводников, не возникает никакого тока, если оба контакта находятся при разных температурах, лежащих ниже точек их сверхпроводящих переходов». Казалось бы, мы сталкиваемся с довольно категоричными утверждениями. Однако, строго говоря, они не верны — в сверхпроводящем состоянии термоэлектрические эффекты не исчезают и, в частности, в только что упомянутом выше сверхпроводящем контуре (цепи), некоторый ток I_s возникает. Речь идет, однако, не просто об ошибке, а о том, что ток I_s в обычных условиях на несколько порядков слабее тока I_n , который протекал бы в таком же контуре из двух металлов, но находящихся в нормальном состоянии. Конкретно, если речь идет о контуре из проволоки с диаметром d , то $I_s/I_n \sim (\delta/d)^2$, где δ — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник; скажем, при $\delta \sim 10^{-5}$ см и $d \sim 0,1$ см, очевидно, $I_s/I_n \sim 10^{-8}$. Поэтому термоток I_s в сверхпроводящем состоянии можно заметить лишь с помощью современных способов измерения магнитного поля, при обычных же исследованиях термоэффекта [1] этот ток не мог наблюдаться. Существование некоторого термотока I_s в полностью сверхпроводящей цепи интересно, конечно, само по себе. Но дело этим не ограничивается — в сверхпроводящем состоянии могут иметь место и некоторые другие эффекты термоэлектрической природы. На то обстоятельство, что термоэлектрические эффекты в сверхпроводящем состоянии не исчезают, было обращено внимание

еще в 1944г. [3]. Однако долгих 30 лет (!) термоэлектрические эффекты в сверхпроводниках не привлекали к себе практически никакого внимания, и лишь в 1974 г. появился ряд теоретических и экспериментальных статей на эту тему (ссылки см. в обзоре [4]). Можно было думать, что лед тронулся, но широкого развития соответствующие исследования все же не получили. Несомненно, наблюдать термоэлектрические эффекты в сверхпроводящем состоянии нелегко (см. обзоры [4, 5]). Кроме того, на эксперименте существуют некоторые неясности. Об этом еще пойдет речь ниже;

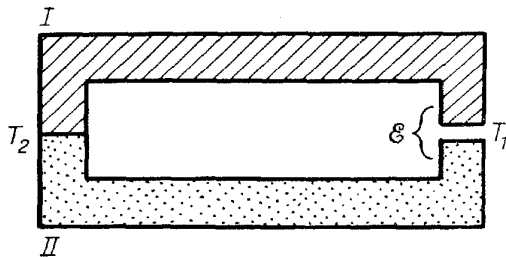


Рис. 1. Цепь из двух металлов I и II, находящихся в нормальном состоянии

сейчас же замечу, что невнимание к этой области остается мне все же непонятным. Есть надежда на изменение ситуации, особенно в связи с выявившейся спецификой [6, 7] термоэлектрических эффектов в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП). Настоящая статья, как и мало доступные советским читателям статья [7] и доклад [8], написана как раз с целью привлечь внимание к термоэлектрическим явлениям в сверхпроводниках, или, точнее, в сверхпроводящем состоянии.

Но и для этого случая здесь не ставится задача сделать сколько-нибудь полный и всесторонний обзор.

1. Удобно напомнить о термоэлектрическом эффекте в цепи (контуре) из двух металлов I и II, находящихся в нормальном состоянии (рис. 1) Очевидно, если речь идет о сверхпроводниках, то минимальная температура в такой цепи T_1 должна превосходить критические температуры обоих металлов $T_{c,I}$ и $T_{c,II}$. При этом, конечно, предполагается, что внешнее магнитное поле отсутствует, в противном случае металл может оказаться в нормальном состоянии и при $T < T_{c,I,II}$. Ниже всегда будем считать, что внешнего магнитного поля нет.

Локально плотность тока \mathbf{j} связана с напряженностью электрического поля \mathbf{E} и градиентом температуры ∇T соотношением

$$\mathbf{j} = \sigma \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + b \nabla T, \quad (1)$$

где μ — соответствующим образом нормированный химический потенциал (e — заряд электрона). Ниже мы будем иногда опускать член $\sigma \nabla \mu$ (для замкнутой цепи он несущественен), а также не обращать внимания на знаки. Если проводник анизотропен, то в локальном приближении

$$j_i = \sigma_{ik} \left(E_k - \frac{\partial \mu / \partial x_k}{e} \right) + b_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}. \quad (2)$$

Если «цепь» типа изображенной на рис. 1 разомкнута, то в ней $\mathbf{j} = 0$ и в результате интегрирования соотношения (1) вдоль цепи получаем термоэлектродвижущую силу на «разрезе» (т. е. на контактах разомкнутой цепи):

$$\mathcal{E} = \oint \mathbf{E} \, ds = \oint \left(\frac{b}{\sigma} \right) \nabla T \, ds = \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(\frac{b}{\sigma} \right)_{II} - \left(\frac{b}{\sigma} \right)_{I} \right] dT. \quad (3)$$

Коэффициент $S(T) = b(T)/\sigma(T)$ называется дифференциальной термо-

э.д.с., thermoelectric power, или коэффициентом Зеебека (часто вместо S используется обозначение α). Кинетические коэффициенты b и σ (проводимость) служат объектом изучения физики металлов и полупроводников. В рамках моделей электронного газа или ферми-жидкости b и σ определяются видом поверхности Ферми и функцией распределения электронов или соответствующих им квазичастиц (см., например, [9—11]). Поэтому, естественно, информация о функции $b(T)$ или в анизотропном случае о тензоре $b_{ik}(T)$, весьма интересна. Измерениям функции $S(T)$ для сверхпроводников, находящихся в нормальном состоянии, посвящена большая литература (см. [1, 9] и указанные там источники). Относится это и к ВТСП (см., например, [1, 12—171]). При этом нужно, конечно, различать нормальное состояние при отсутствии внешнего магнитного поля (т. е. при $T > T_c$) и нормальное состояние в поле выше критического.

Перейдем теперь к смешанной цепи, в которой часть металла является сверхпроводящей. Пусть, для определенности, $T_{c, II} < T_{c, I}$ и критическая температура $T_{c, II}$ металла II ниже температур T_2 и T_1 на концах цепи (рис. 2). В такой ситуации металл I находится в нормальном состоянии на участке между температурами T_2 и $T_{c, I}$. Как следует из опыта в рассматриваемой цепи

$$\mathcal{E} = \int_{T_{c, I}}^{T_2} \left(\frac{b}{\sigma} \right)_I dT. \quad (4)$$

Если цепь вся становится сверхпроводящей (т. е. $T_2 \leq T_{c, I}$), то термо-э. д. с. \mathcal{E} исчезает, что формально ясно и из (4). Это и есть результат, указанный в начале настоящей статьи — в сверхпроводящей цепи термоэлектрические эффекты отсутствуют (помимо термо-э.д.с. в такой цепи, как следует из опыта [11, исчезают также тепло Пельтье и эффект Томсона).

Доказательство отсутствия термо-э. д. с. в сверхпроводнике видели также в опытах [18], в которых с довольно высокой точностью констатировалось, что в замкнутой сверхпроводящей цепи при нагревании одного из спаев не возникает никакого нарастающего во времени тока. Что следует из этого опыта? В некотором приближении изменение плотности сверхпроводящего тока в сверхпроводнике определяется уравнением (иногда его называют вторым уравнением Лондонов)

$$\frac{\partial \Lambda \mathbf{j}_s}{\partial t} = \mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e}, \quad (5)$$

где в рассматриваемом приближении $\Lambda = 4\pi\delta^2/c^2$ и $\delta(T)$ — глубина проникновения слабого магнитного поля в сверхпроводник.

Поскольку ток \mathbf{j}_s в упомянутом опыте не нарастает, то из (5) следует, что и при наличии градиента температуры в сверхпроводнике

$$\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} = 0. \quad (6)$$

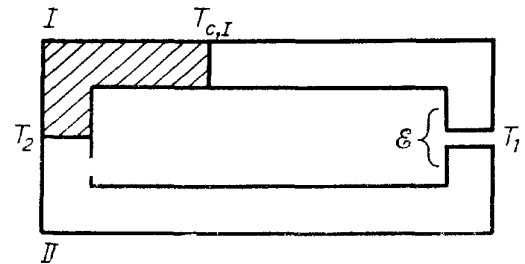


Рис. 2. Цепь, в которой в нормальном состоянии находится лишь часть металла I (заштриховано). Остальная часть цепи пребывает в сверхпроводящем состоянии

2. Если подставить (6) в (1) и положить $j = 0$, то приходим к выводу, что в сверхпроводящем состоянии коэффициент $b = 0$. Но для такого заключения нет никаких оснований и, главное, само соотношение (1) в сверхпроводящем состоянии несправедливо. Необходимо вспомнить, это как раз и было сделано еще в 1943 г. [31], что в сверхпроводнике могут течь два тока — сверхпроводящий (плотность \mathbf{j}_s) и нормальный (плотность \mathbf{j}_n). Здесь имеется полная аналогия со сверхтекучим и нормальным течениями в HeII.

Нормальный ток переносится «нормальными» электронами (возбуждениями) и по сути дела не отличается от тока в нормальном состоянии металла. Поэтому в сверхпроводнике соотношение (1) относится к \mathbf{j}_n :

$$\mathbf{j}_n = \sigma_n \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) + b_n \nabla T. \quad (7)$$

Отсюда в условиях (6)

$$\mathbf{j}_n = b_n \nabla T. \quad (8)$$

При $T = T_c$ происходит переход второго рода, в силу чего нет оснований ожидать разрыва функций $a(T)$ и $b(T)$, т. е. $b_n(T_c) = b(T \rightarrow T_c)$, где $b(T)$ относится к нормальному состоянию. При неучете флуктуаций можно ожидать, что эти функции при $T = T_c$ претерпевают лишь разрыв производной по T . С понижением температуры, когда «нормальные электроны» в сверхпроводящем состоянии «вымерзают», значение $\sigma_n(T)$ падает, причем $\sigma_n(0) = 0$ (при наличии сверхпроводящей щели). Значение $b_n(0)$ также равно нулю и в простейшем случае функция $b_n(T)$ монотонно падает с уменьшением T . Однако при «экзотическом» спаривании функция $b_n(T)$ изменяется немонотонно и может сильно возрасти в некотором интервале температур [19, 20]. К этому вопросу мы еще вернемся.

Таким образом, ниже T_c в стационарных условиях, когда должно соблюдаться равенство (7), при $\nabla T \neq 0$ плотность нормального тока \mathbf{j}_n в силу (8) должна быть отлична от нуля. Но если цепь разомкнута, то полный ток равен нулю, и в простейшем случае также и плотность полного тока $\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n = \mathbf{0}$, т. е.

$$\mathbf{j}_s = -\mathbf{j}_n = -b_n \nabla T. \quad (9)$$

Для однородного ⁽¹⁾ и изотропного сверхпроводника именно такое решение и должно быть справедливо, оно удовлетворяет уравнениям задачи. Эти уравнения в простейшем случае таковы (подробнее см., например, [4]):

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} = \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n), \quad \operatorname{rot} \Lambda \mathbf{j}_s = \Lambda \operatorname{rot} \mathbf{j}_s + [\nabla \Lambda, \mathbf{j}_s] = -\frac{1}{c} \mathbf{H}. \quad (10)$$

Отсюда, в силу условия $\operatorname{div} \mathbf{H} = 0$,

$$\nabla \mathbf{H} - \frac{4\pi}{\Lambda c^2} \mathbf{H} = -\frac{4\pi}{c} \operatorname{rot} \mathbf{j}_n + \frac{4\pi}{c \Lambda} [\nabla \Lambda, \mathbf{j}_s]. \quad (11)$$

Здесь материал уже считается изотропным (иначе вместо Λ фигурирует некоторый тензор Λ_{ij} ; см. [3, 4] и ниже). Далее, для однородного вещества $\nabla \Lambda = 0$ и $\operatorname{rot} \mathbf{j}_n = \operatorname{rot} (b_n(T) \nabla T) = 0$, и, как следует из (10), магнитное поле \mathbf{H} обычным для сверхпроводника образом затухает в глубь металла. В его толще $\mathbf{H} = 0$, и, очевидно, а формально — следует из (10), как раз $\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n = \mathbf{0}$.

3. Итак, если мы возьмем стержень из однородного и изотропного сверхпроводника (рис. 3), то в нем в стационарных условиях

$$\mathbf{j}_s = -\mathbf{j}_n = -b_n \nabla T, \quad \mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} = 0, \quad \mathbf{H} = 0. \quad (12)$$

В таком же стержне, но в нормальном состоянии

$$\mathbf{j} = 0, \quad \left(\mathbf{E} - \frac{\nabla \mu}{e} \right) = -b \nabla T. \quad (13)$$

Появление «конвективного» тока отнюдь не невинно, оно приводит к дополнительному переносу тепла нормальным током. В нормальном состоянии при $\mathbf{j} = 0$ поток тепла (напомним, что на знаки не обращаем внимания)

$$\mathbf{q} = \kappa \nabla T, \quad (14)$$

где κ — коэффициент теплопроводности.

В нормальном металле в хорошем приближении

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el}, \quad (15)$$

где κ_{ph} — часть κ , связанная с решеткой (фононами) κ_{el} — электронная часть теплопроводности.

В сверхпроводящем состоянии можно написать

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el} + \kappa_c, \quad (16)$$

где κ_{el} определяется, скажем, при $\mathbf{j}_n = 0$ κ_c учитывает «циркулярный» перенос тепла, за который ответственно наличие тока \mathbf{j}_n . Однако основной вклад в κ_c связан не просто с теплопроводностью в толще металла, а с преобразованием \mathbf{j}_n в \mathbf{j}_s и наоборот на концах стержня (рис. 3).

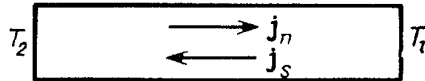


Рис. 3. Стержень из сверхпроводника. При $T < T_c$ в нем текут навстречу друг другу токи с плотностью \mathbf{j}_s и $\mathbf{j}_n = -\mathbf{j}_s$

На существование циркулярной теплопроводности в сверхпроводящем состоянии было указано еще в [3], но вычислить κ_c тогда было нельзя — для этого нужна микротерия сверхпроводимости, созданная лишь в 1957 г. и позже. Впрочем, некоторые расчеты производились и ранее [21], а затем осуществлены на основе теории БКШ [22].

Приведем здесь оценку κ_c за счет превращения \mathbf{j}_n в \mathbf{j}_s (этот вклад является главным). На концах стержня (при $T = T_2$ и $T = T_1$) за счет образования и разрыва пары выделяется или поглощается энергия $2\Delta(T)$, где $\Delta(T)$ — ширина щели, отнесенная к одному электрону. Плотность нормального тока $\mathbf{j}_n = en_n \mathbf{v} = b_n \nabla T$, где e — заряд электрона и n_n — концентрация нормальных электронов (квазичастиц). Таким образом, ясно, что на конце стержня в единицу времени выделяется энергия порядка $\Delta(T) n_n v = j_n \Delta / e = b_n \Delta (\nabla T) / e$; но это и есть поток $q_c = \kappa_c \nabla T$. Отсюда $\kappa_c \sim b_n \Delta(T) / e$. Далее, согласно закону Видемана — Франца

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T \sigma_n; \quad (17)$$

здесь $\sigma_n = j_n/E$ уже вводившаяся выше (см. (7)) проводимость нормальных электронов.

В результате комбинирования приведенных выражений получаем

$$\frac{\kappa_c}{\kappa_{el}} \sim \frac{3eS_n\Delta}{\pi^2k_B^2T} \sim \frac{\Delta(T)}{E_F} \sim \frac{k_B T_c}{E_F}, \quad (18)$$

где при переходе к предпоследнему выражению использована формула

$$S_n = \frac{b_n}{\sigma_n} = \frac{\pi^2k_B^2T}{3eE_F}, \quad (19)$$

справедливая для свободных электронов с энергией Ферми E_F (см., например, [10], раздел 6.1); разумеется, при переходе к последнему выражению в (18) считается, что речь идет об области, где $\Delta(T) \sim \Delta(0) \sim k_B T_c$.

Выше использована, очевидно, модель Бардина, Купера и Шрифера (БКШ), а нормальные электроны считаются свободными (формула (19)). Между тем, термоэлектрические эффекты чувствительны к функции распределения нормальных электронов и уже поэтому оценка (18) является грубой.

Используя все же оценку (18), мы видим, что в «обычных» сверхпроводниках с $T_c \sim 1-10$ К и $E_F \sim 3-10$ эВ отношение

$$\frac{\kappa_c}{\kappa_{el}} \sim 3 \cdot 10^{-4}. \quad (20)$$

В таких условиях циркуляционная теплопроводность не представляет интереса. Ситуация существенно изменилась после открытия ВТСП, у которых и T_c выше и E_F меньше. Так, при $T_c \sim 100$ К и $E_F \sim 0,1$ эВ уже [8]

$$\frac{\kappa_c}{\kappa_{el}} \sim 0, 1. \quad (21)$$

Учитывая грубость оценки (18), вполне может оказаться, что для каких-то материалов даже $\kappa_c/\kappa_{el} \gtrsim 1$. Далее, если спаривание является не s-спариванием, как в теории БКШ, а p- или d-спариванием (и, вообще, как говорят, экзотическим спариванием), то κ_c/κ_{el} возрастает в $E_F/k_B T_c$ раз [19, 20] и, таким образом, даже при оценке типа (18) $\kappa_c/\kappa_{el} \sim 1$. Аналогична с ВТСП ситуация для сверхпроводников с тяжелыми фермионами [23]. В этом случае малы оба значения — как T_c , так и E_F , в силу чего $\kappa_c/\kappa_{el} \gtrsim 1$. Кроме того, для сверхпроводников с тяжелыми фермионами, в отличие от ВТСП, экзотическое спаривание весьма вероятно.

4. Появление циркулярной теплопроводности должно приводить, очевидно, к повышению полной теплопроводности в сверхпроводящем состоянии по сравнению с теплопроводностью $\kappa_{ph} + \kappa_{el}$. При этом κ_{el} убывает с падением температуры, поскольку нормальные электроны «вымерзают». Но κ_{ph} с падением температуры может и возрасти за счет уменьшения рассеяния фононов на электронах. В результате κ_{ph} и κ_{el} могут иметь при $T < T_c$ некоторый максимум. Такой максимум действительно наблюдался уже давно (см. [11, с. 80; [21]). В случае высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) появление максимума является скорее правилом, чем исключением. Пример зависимости $\kappa(T)$ приведен согласно [24] на

рис. 4 для ВТСП типа 1—2—3 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$). Поскольку для ВТСП вклад κ_c может быть большим, как это ясно из вышеизложенного, в этом случае вполне реален и оправдан вопрос: какой же механизм ответственен за возрастание κ при $T < T_c$? Идет ли речь о вкладе κ_c или о росте κ_{ph} ? Ответа на этот вопрос еще нет, чтобы его получить нужен детальный теоретический и экспериментальный анализ. На эксперименте могут быть особенно полезны измерения теплопроводности для монокристаллов. При этом вместо κ фигурирует тензор κ_{ik} (разумеется, имеются в виду кристаллы с симметрией ниже кубической). Конкретно, для ВТСП 1—2—3 и других резко анизотропных материалов нужны измерения $\kappa(T)$ при потоке тепла вдоль оси c и в плоскости a, b (анизотропия κ в этой плоскости, вероятно, весьма мала, а при тетрагональной симметрии, разумеется, и вообще отсутствует). Можно думать, что анизотропия κ_{ph} значительно меньше, чем анизотропия κ_{el} и κ_c . Измерения κ для монокристаллов уже производились [25]; упомянем и о других измерениях теплопроводности для ВТСП [26—29]. Помимо выявления роли анизотропии может быть полезно изучение роли примесей и дефектов (в частности, образующихся под влиянием нейтронного облучения [29]), деформаций, напряженности внешнего магнитного поля.

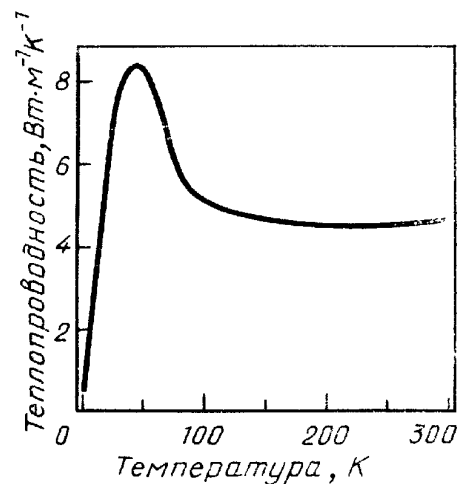


Рис. 4. Коэффициент теплопроводности высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в зависимости от температуры

5. Полная компенсация плотностей тока \mathbf{j}_s и \mathbf{j}_n , т. е. равенство (9), имеет место, вообще говоря, лишь в случае изотропного и однородного сверхпроводника (см. выше раздел 2). В неоднородном изотропном материале или даже для однородного, но анизотропного сверхпроводника (точнее, когда тензор Λ_{ik} не сводится к $\Lambda\delta_{ik}$, а направление ∇T не совпадает с осями симметрии кристалла), полная компенсация отсутствует и появляется некоторый результирующий сверхпроводящий ток I_s . Хотя в [31] было указано на обе возможности (неоднородность и анизотропию), внимание было сосредоточено на анизотропном случае. Это не случайно. В качестве неоднородного сверхпроводника рассматривалась биметаллическая пластинка — два спаянных сверхпроводника (рис. 5). В этом случае по линии спая (соединения) образуется, возможно, некоторый сплав. Сплавы же в то время (в 1943 г.) считались чем-то «грязным» и изучение сверхпроводимости предлагалось проводить в возможно более «чистых» условиях (монокристаллы при минимальном количестве примесей и дефектов). Несомненно для такой позиции имелись известные основания, но сейчас, конечно, как сплавы вообще, так и, конкретно, неоднородная сверхпроводящая цепь никак не могут рассматриваться как нечто второстепенное.

Остановимся, однако, сначала на анизотропном сверхпроводнике в геометрии, ясной из рис. 6. Здесь x' и z' — оси симметрии кристалла, третья ось y' — y также является осью симметрии. Градиент температуры ∇T направлен по оси z , составляющей угол φ с осью z' . Решение задачи приведено в [4] и цитированной там литературе. Результат таков: в образце течет некоторый сверхпроводящий ток I_s , его плотность \mathbf{j}_s сколь-

ко-нибудь значительна лишь вблизи поверхности — в слое с толщиной порядка глубины проникновения магнитного поля δ . Обтекающий образец ток I_s порождает магнитное поле H_T , однородное в толще образца, направленное по оси y и равное

$$H_T = \frac{4\pi}{c} \delta_0^2 \frac{\alpha_{xx} b_{n,xz} + \alpha_{xz} b_{n,xz}}{T_c [1 - (T/T_c)]^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 = \frac{2\pi}{c} \frac{\delta_0^2 (\alpha_{z'} b_{z'} - \alpha_{x'} b_{x'}) \sin 2\varphi}{T_c [1 - (T/T_c)]^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2, \quad (22)$$

где $\alpha_{x'}$, $\alpha_{z'}$, $b_{x'}$, $b_{z'}$ — соответственно главные значения тензоров α_{ik} и $b_{n, ik}$, отвечающие осям симметрии x' и z' . Далее

$$\Lambda_{ik} = \Lambda_0 \alpha_{ik}, \quad \Lambda_0 = \frac{4\pi\delta^2}{c^2} = \frac{m}{e^2 n_s}, \quad (23)$$

$$\delta^2 = \delta_0^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1},$$

причем рассматривается область температур близких к T_c .

Для олова, например, $\delta_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ см, $T_c = 3,72$ К и при $(\alpha_{z'} b_{z'} - \alpha_{x'} b_{x'}) \sin 2\varphi \sim b(T_c) \sim 10^{11} - 10^{12}$ CGSE, получаем

$$H_T \sim \frac{10^9 - 10^{10}}{[1 - (T/T_c)]^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2. \quad (24)$$

Если $1 - (T/T_c) \sim 10^{-2}$ и $dT/dz = (T_2 - T_1)/L \sim 0,1$ К/см, то поле $H_T \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ Э. Такое поле современными методами легко измерить,

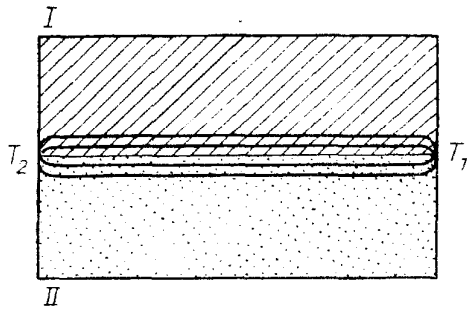


Рис. 5. Биметаллическая пластинка. Результирующий сверхпроводящий ток I_s течет в слое с толщиной порядка δ вблизи «спая» металлов I и II

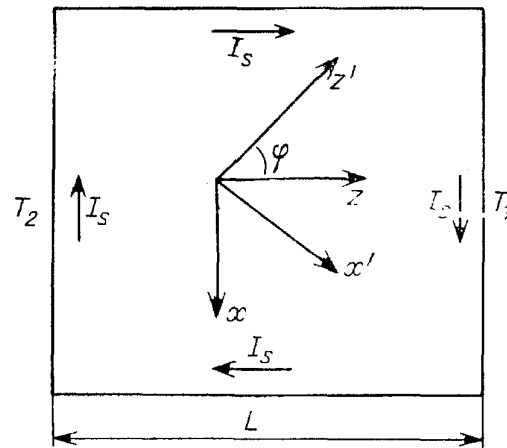


Рис. 6. Анизотропный (монокристаллический) сверхпроводник. Результирующий сверхпроводящий ток I_s порождает магнитное поле H_T , направленное по оси y

но в силу ряда осложняющих обстоятельств сравнение теории с опытом не просто. К сожалению, соответствующие измерения проводились только в одной работе и весьма давно [30]. Об этой работе и возможностях измерения поля H_T или порождающего его тока I_s несколько замечаний сделано в [4]. После появления обзора [4], насколько знаю, была опубликована лишь одна работа [31], посвященная теории термоэлектрического эффекта в анизотропных сверхпроводниках. Между тем, вопрос явно заслуживает как экспериментального, так и теоретического исследования.

6. Перейдем к неоднородным изотропным сверхпроводникам, но не биметаллической пластинке (см. рис. 5), а в виде некоторого полностью сверхпроводящего контура из двух металлов (рис. 7). Очевидно, частным случаем такой цепи является обычная термоэлектрическая цепь из двух проводов, сделанных из металлов I и II. Конечно, и биметаллическая пластинка может считаться предельным вариантом контура (см. рис. 7) при отсутствии отверстия. Но наличие отверстия в массивной «цепи», когда ее толщина d (скажем, диаметр образующей цепь проволоки) много больше глубины проникновения поля δ , **позволяет легко вычислить** поток магнитного поля через отверстие Φ , не решая задачи полностью [32, 33]. Для этой цели учтем, что в толще сверхпроводника практически $\mathbf{j} = \mathbf{j}_s + \mathbf{j}_n = 0$ (см. выше), т. е.

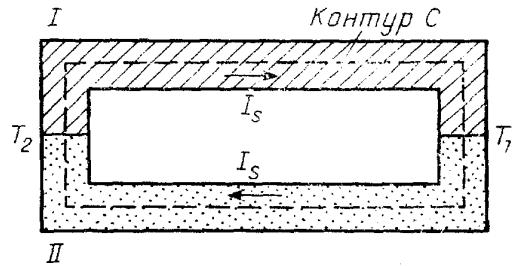


Рис. 7. Полностью сверхпроводящая цепь из двух металлов I и II. Контур С расположен в толще сверхпроводников. Ток I_s течет по внутренней поверхности «цепи» (отверстия)

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_n = b_n \nabla T = -\mathbf{j}_s = + \frac{ie\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) + \frac{2e^2}{mc} \mathbf{A} |\Psi|^2 = \\ = - \frac{e\hbar n_s}{2m} \left(\nabla \varphi - \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A} \right), \quad (25) \end{aligned}$$

где использовано известное выражение для плотности сверхпроводящего тока [4], причем параметр порядка записан в виде $\Psi = (n_s/2)^{1/2} e^{i\varphi}$, n_s — концентрация «сверхпроводящих» электронов (концентрация пар с массой $2m$ и зарядом $2e$ равна $n_s/2$). Проинтегрируем равенство (25) вдоль контура С, находящегося в толще сверхпроводника и обозначенного пунктиром на рис. 7. Учтем, что $\oint \mathbf{A} ds = \int \mathbf{H} d\mathbf{S} = \Phi$, $\int \nabla \varphi ds = 2\pi n$; $n = 0, 1, 2, \dots$ (очевидно, $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$, где \mathbf{A} — векторный потенциал). Тогда сразу же получаем

$$\Phi = n\Phi_0 + \int_{T_1}^{T_2} (b_{n,II} \delta_{II}^2 - b_{n,I} \delta_I^2) dT; \quad (26)$$

здесь $m/e^2 n_s = \Lambda_0 = 4\pi\delta^2/c^2$, δ — глубина проникновения и $\Phi_0 = \pi\hbar c/e = \hbar c/2e = 2 \cdot 10^{-7}$ Э·см² — квант потока. Соотношение (26) при $n = 0$ легко получить и из уравнения Лондонов, не вводя Ψ . Можно это сделать и при $n \neq 0$, но с некоторым дополнительным предположением типа условия квантования Бора (см. [4]). Ток I_s , приводящий к появлению потока Φ течет по внутренней поверхности цепи (контура, кольца и т. д.) в слое с толщиной порядка δ ; относится это и к биметаллической пластинке — перпендикулярно ее плоскости возникает поле \mathbf{H}_T , а ток I_s течет в районе сая опять же в слое с толщиной порядка δ (см. рис. 5). Как уже отмечалось, ток I_s весьма мал по сравнению с током I_n , возникающим в аналогичной нормальной цепи. Поэтому при обычных измерениях термоэлектрического тока ток I_s не был замечен. По своей природе ток I_s является сверхпроводящим (не несет тепла) и устанавливается в процессе образования в цепи градиента температуры (подробнее см. [4]).

Если для простоты считать, что $(b_n \delta^2)_{II} \gg (b_n \delta^2)_I$ и $\mathfrak{W}_{II}^z = \delta_{0, II}^2$ [1 — $(T/T_c)^{-1}$], то из (26) получаем

$$\Phi_T = \Phi - n\Phi_0 \approx \frac{4\pi}{c} b_{n, II} \delta_{0, II}^2 T_c \ln \frac{T_c - T_1}{T_c - T_2}. \quad (27)$$

Для хороших образцов олова $b(T_c) \sim 10^{11} - 10^{12}$ CGSE $\delta_0 \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$ см и при $T_c - T_2 \sim 10^2$ К и $T_c - T_1 \sim 0,1$ К и, вообще, при $\ln [(T_c - T_1)/(T_c - T_2)] \sim 1$ поток $\Phi_T \sim 10^{-2} \Phi_0$, т. е. в принципе легко может наблюдаться современными методами.

Поток Φ_T измерялся в нескольких работах, упоминаемых в обзорах [4, 5], но после 1982 г. публикаций о новых экспериментах я не знаю, в силу чего и ограничиваюсь ссылкой на [4, 5]. Для открытых цепей (типа проволочного кольца) эксперимент, по-видимому, находится в согласии с теорией (речь идет о формуле (27)). Однако для «цепи» тороидального типа [5] с замкнутым магнитным потоком наблюдаемые значения Φ_T значительно выше отвечающих формуле (27) и имеют другую температурную зависимость. В целом экспериментальная сторона вопроса остается открытой. Расхождения изложенной выше теории с опытом можно пытаться объяснить разными способами, упоминаемыми в статьях [4, 5; 34—36]. Так, в [34, 35] высказывается предположение, что при нагревании цепи захватывается все больший поток, т. е. число квантов потока n в (26) зависит от температуры T и может быть большим. Измеряется же, разумеется, полный поток $\Phi = n(T) \Phi_0 + \Phi_T$. В [36] измеряемое высокое значение Φ связывается с поверхностными и приконтактными эффектами. Казалось бы эти гипотезы можно проверить, в первую очередь изменяя геометрию «цепи». В частности, роль «захваченного» потока $n\Phi_0$ по крайней мере качественно легко выявить, обращаясь к биметаллической пластине (см. рис. 5), в которой вообще нет отверстия и, таким образом, всегда $n = 0$. Нужно подчеркнуть также важность теоретических и экспериментальных исследований контактов, близких к ним областей и концов открытой цепи, в частности, концов «стержня», схематически изображенного на рис. 3. На этих концах ведь ток \mathbf{j} превращается в \mathbf{j}_n и наоборот. Как в деталях это происходит?

7. Нужно подчеркнуть, что термоэлектрические эффекты в сверхпроводящем состоянии не ограничиваются рассмотренными выше, имеются и другие эффекты или их варианты (см. [4, 5; 37—39] и цитированную там литературу). Поскольку автор сам анализом этих эффектов не занимался, и в силу характера настоящей статьи, упомянутого в ее начале, ограничимся сказанным ⁽²⁾ ●, но с одним исключением. Именно огромный интерес, проявляемый к высокотемпературным сверхпроводникам, побуждает остановиться на специфике этих веществ в плане наблюдения термоэлектрических явлений. О важнейшей, быть может, особенности ВТСП в таком плане речь уже была — имеется в виду наблюдение циркуляционной теплопроводности (см. выше пункты 3 и 4). Поскольку большинство известных ВТСП резко анизотропны, они, по крайней мере с этой точки зрения, подходят для наблюдения термоэлектрической генерации магнитного поля в кристалле (пункт 5 выше). Можно, конечно, исследовать и «цепи» из ВТСП или включающие ВТСП. Если для ВТСП использовать известные из литературы значения $S(T)$ и $\mathfrak{W}(T_c)$, считая их типичными и в сверхпроводящем состоянии вблизи T_c , то, скажем, $S \sim 10^{-5}$ В/К, $\sigma = 1/\rho \sim 10^3$ (Ом·см)⁻¹, откуда $b = \sigma S \sim 10^{-2}$ В/Ом·см·К.

В то же время, например, для олова (см. [41]) $\sigma \sim 10^8 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, $S \sim \sim 10^{-7}$ В/К и $b \sim 10^2$ В/Ом \cdot см \cdot К. Как поток магнитного поля в термоэлектрической цепи, так и поле в анизотропном сверхпроводнике пропорциональны $b_{11}\delta^2$ (см. формулы (26) и (22)). Поэтому малость коэффициента b_{11} в керамических ВТСП по сравнению с обычными сверхпроводниками будет приводить к уменьшению соответствующих эффектов, несмотря даже на несколько большие значения b . Но каковы подлинные значения b_n в монокристаллах ВТСП при $T < T_c$, мы не знаем. Они могут быть не столь уже малыми даже при S-спаривании, а при экзотическом спаривании будут значительны [19, 20]. Тем интереснее, очевидно, осуществить соответствующие измерения.

Наконец, специфической чертой ВТСП является малая длина когерентности ξ_0 . Вследствие этого в ВТСП сильны флуктуации вблизи T_c (они пропорциональны ξ_0^{-6} ; см. [41]). Поэтому будут относительно велики флуктуационные поправки для термоэлектрических эффектов вблизи T_c . Более того, такие флуктуации при $T > T_c$, по-видимому, обнаружены [17]; появилась и посвященная этому вопросу теоретическая работа [42]. Флуктуации должны иметь место и ниже T_c , но в этом случае их, конечно, нельзя наблюдать обычным способом, измеряя S . Исследование флуктуаций термоэлектрических эффектов в ВТСП как при $T > T_c$, так и при $T < T_c$ заслуживает большого внимания. То же, как я пытался показать, относится и ко всей проблеме термоэлектрических эффектов в сверхпроводящем состоянии.

В заключение пользуюсь возможностью поблагодарить Г. Ф. Жаркова за замечания, сделанные при чтении рукописи.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Подчеркнем, что под однородностью, т. е. независимостью свойств от координат, везде понимается однородность при $\nabla T = 0$.

² Любопытно, что в замкнутом неодносвязном сосуде («цепи») с HeII (или, в принципе, с другой сверхтекучей жидкостью) должен наблюдаться, и наблюдается, своеобразный термомеханический циркуляционный эффект [40], в чем-то аналогичный термотоку в замкнутой сверхпроводящей цепи (см. рис. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шенберг Д. Сверхпроводимость.— М.; ИЛ, 1955.
2. Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости.— М.: Мир, 1972.
3. Гинзбург В. Л. // ЖЭТФ. 1944. Т. 14. С. 177; J. Phys. USSR. 1944. V. 8. P. 148; см. также: Гинзбург В. Л. Сверхпроводимость. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946.— § 16.
4. Гинзбург В. Л., Жарков Г. Ф. // УФН. 1978. Т. 125. Pp. 19, 750.
5. Van Harlinger D. J. // Physica. Ser. B. 1982. V. 109—110. P. 1710.
6. Гинзбург В. Л. II Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 49. С. 50.
7. Ginzburg V. L. // J. Supercond. 1989. V. 2. P. 323.
8. Ginzburg V. L. // Supercond. Sci. and Techn. (in press).— Доклад на конференции по ВТСП в Кембридже (Англия) 13 августа 1990 г.
9. Лифшиц Е.М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.— Гл. 9.
10. Абрикосов А. А. Основы теории металлов.— М.: Наука, 1987.
- [И] Thermoelectricity in Metallic Conductors/ Ed. F. J. Blatt, P. A. Schroeder.— New York: Plenum Press, 1977.
12. Physical Properties of High—Temperature Superconductors I / Ed. D. M. Ginsberg.— Singapore a. o.: World Scientific. 1989.
13. Моцалков В. В. и др. // ФНТ. 1988* Т. 14. С. 988.
14. Yan S., Lu P., Qi Li //Sol. State Commun. 1988. V. 65. P. 355.

15. *Bhatnagar A. K. et al.* // *Ibidem.* 1990. V. 73. P. 53.
16. *Devaux F., Manthiram A., Goodenough J. B.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1990. V. 41 P. 8723.
17. *Howson M. A. et al.* // *Ibidem.* P. 300.
18. *Steiner K., Grassmann P.* // *Phys. Zs.* 1935. Bd. 36. S. 527.
19. *Arfi B., Bahlouli M., Pethik C.J., Pines D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 2206; *Phys. Rev. Ser. B.* 1989. V. 39. P. 8959.
20. *Hirschfeld P. J.* // *Ibidem.* 1988. V. 37. P. 9331.
- [21] *Клеменс П.* Низкие температуры. — М.: ИЛ, 1959; оригинал: // *Handbuch der Physik.* Bd. XIV—XV.— 1956.
22. *Гейликман Б. Т., Кресин В. З.* Кинетические и нестационарные явления в сверхпроводниках. — М.: Наука, 1972.
23. *Ott H. R.* // *Prog. Low Temp.* 1987. V. 11. P. 215.
24. *Jeowski A. et al.* // *Helv. Phys. Acta.* 1988. V. 61. P. 438; *Sol. State Commun.* 1989. V. 71. P. 419.
25. *Hagen S. J., Wang Z. Z., Ong N. P.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1989. V. 40. P. 9389.
26. *Izbizki M. A. et al.* // *Ibidem.* 1988. V. 38. P. 9220.
27. *Morelli D. T., Doll G. L., Heremans J.* // *Ibidem.* 1990. V. 41. P. 2520.
28. *Камилов И. К., Батдалов А. Б., Чакальский В. К.* // Труды Дагестанского филиала АН СССР. — Махачкала, 1990.
29. *Uher C., Huang W. N.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1989. V. 40. P. 2694.
30. *Selzer P. M., Fairbank W. M.* // *Phys. Lett. Ser. A.* 1974. V. 48. P. 279.
- [31] *Lawrence W. E., Pipes P. B., Schwartzman K.* // *Phys. Rev. Ser. B.* 1981. V. 23. P. 4476.
32. *Гальперин Ю.М., Гуревич В. Л., Козуб В. И.* // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 66. С. 1387.
33. *Garland J. C., van Harlingen D. J.* // *Phys. Lett. Ser. A.* 1974. V. 47. P. 423.
34. *Ginzburg V. L., Zharkov G. F., Sobyenin A. A.* // *J. Low Temp. Phys.* 1984. V. 56. P. 195.
35. *Zharkov G. F. II Superconductivity, Superdiamagnetism. Superfluidity / Ed. V. L. Ginzburg.* — М.: Mir Press, 1987.— P. 126.
36. *Козуб В. И.* // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. С. 1847.
37. *Battersby S. J., Waldram J. R.* // *J. Phys. Ser. P.* 1984. V. 14. P. L109.
38. *Mattoo B. A., Singh Y.* // *Prog. Theor. Phys.* 1983. V. 70. P. 51.
39. *Ustinov A. V., Hartman M., Huebener R. P.* // *Europhys. Lett.* 1990. V. 13. P. 175; *Phys. Rev. Ser. B.* 1990. V. 42. P. 4831.
40. *Гинзбург В. Л., Собынин А. А.* // *ЖЭТФ.* 1983. Т. 85. С. 1606.
- [41] *Булаевский Л. Н., Гинзбург В. Л., Собынин А. А.* // *ЖЭТФ.* 1988. Т. 94. С. 355; см. также: // *УФН.* 1989. Т. 157. С. 539.
42. *Варламов А. А., Ливанов Д. В.* // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 98. С. 584.

Статья поступила 8.10.90 г.